DU RICIN

ET DE

L'HUILE DE RICIN

THÈSE

Présentée et soutenue

devant l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris

LE MAI 1874

POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

Edmond GAUDEFFROY

Né à Vatan (Indre)

Ex-Interne de l'Hospice général de Tours,
Lauréat de l'Ecole préparatoire de Médecine et de Pharmacie de Tours.

PARIS

MOQUET, IMPRIMEUR

11, RUE DES FOSSÉS SAINT-JACQUES, 11.

1874

DU RICIN

ET DE

L'HUILE DE RICIN

THÈSE

Présentée et soutenue

devant l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris

LE MAI 1874

POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

Edmond GAUDEFFROY

Né à Vatan (Indre)

Ex-Interne de l'Hospice général de Tours,

Lauréat de l'Ecole préparatoire de Médecine et de Pharmacie de Tours.



PARIS

MOQUET, IMPRIMEUR

11, RUE DES FOSSÉS SAINT-JACQUES, 11.

1874

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS

M. CHATIN, Directeur.
M. BUSSY, Directeur honoraire.

ADMINISTRATEURS

MM. Chatin, Directeur.
Berthelot, Professeur titulaire.
Planchon, Professeur titulaire.

PROFESSEURS.

MM. Chatin	Botanique.
Berthelot	Chimie organique.
A. Milne-Edwards	Zoologie.
Buignet	Physique.
Chevallier	Pharmacie galénique.
Planchon	Histoire naturelle des médicaments.
Bouis	Toxicologie.
Baudrimont	Pharmacie chimique.
Riche	Chimie inorganique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Bouchardat.
Gavarret.

PROFESSEUR HONORAIRE : M. Caventou.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. L. Soubeiran.
Bourgoin.
Jungfleisch.
MM. Le Roux.
Marchand.

M. CHAPELLE, *Secrétaire.*

Noat. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES FRÈRES

A MES PARENTS

A M. GAUCHERON

Pharmacien de première classe,
Membre de la Société d'Agriculture, Sciences, Arts et Belles-Lettres d'Orléans,
Chevalier de la Légion d'honneur.

A M. BARNSBY

Pharmacien en chef de l'Hospice général de Tours.
Professeur de botanique et de matière médicale à l'Ecole préparatoire de Médecine
et de Pharmacie de Tours.

TÉMOIGNAGE DE RECONNAISSANCE DE LEUR ÉLÈVE.

A M. LE Dr PLANCHON

Professeur à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris.



A M. LE Dr BOURGOIN

Pharmacien en chef de l'Hôpital des Enfants,
Professeur Agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris.

PREPARATIONS

PHARMACIE.

Sirop de gomme.
Conserve de roses.
Extrait de gentiane.
Pommade citrine.
Teinture éthérée de digitale.

CHIMIE.

Antimoine purifié.
Ammoniaque liquide.
Sulfate de cuivre ammoniacal.
Nitrate d'argent cristallisé.
Tartrate neutre de potasse.

DU RICIN ET DE L'HUILE DE RICIN

INTRODUCTION.



Dans ce modeste travail que je soumets à la bienveillante appréciation de mes juges, je n'ai pas eu pour but de faire de nouvelles recherches chimiques sur ce sujet.

Je me suis borné à faire l'histoire du ricin et de l'huile qui est extraite de la semence.

Ce sujet a été divisé en quatre chapitres, dont le premier est consacré à l'histoire naturelle du ricin.

Dans le deuxième je décris les différents procédés d'extraction de l'huile qui ont été en usage.

L'étude des propriétés de l'huile de ricin et ses modifications sous l'influence des divers agents physiques et chimiques, sont traitées dans le troisième chapitre.

Enfin le quatrième chapitre comprend ses applications à la pharmacie, ses falsifications et les moyens de les constater

CHAPITRE I.

HISTOIRE NATURELLE.

Le genre *Ricinus* appartient à la famille des Euphorbiacées, et a été rangé par Adrien de Jussieu dans la tribu des *Acalyphées*. M. Baillon dans son étude générale du groupe des Euphorbiacées, en a fait le type d'une tribu qu'il a nommée *Ricinidées*; cette tribu est caractérisée par ses loges uniovulées et ses étamines polyadelphes.

Le genre *Ricinus* est originaire de l'Inde et des contrées chaudes de l'Afrique, mais il est cultivé depuis très longtemps en Egypte et dans le midi de l'Europe; d'après M. Reuter, il croîtrait spontanément à Malaga, dans le midi de l'Espagne, en Sicile et en Grèce: on le trouve aussi abondamment dans l'Amérique, sans que l'on puisse préciser s'il en est originaire, ou s'il y a été importé par la culture.

Cultivé dans les pays chauds, d'où il est originaire, le genre ricinus renferme des plantes vivaces, arborescentes, d'une hauteur de deux à trois mètres, mais qui deviennent annuelles dans les contrées plus froides; à rameaux herbacés, glabres, cylindriques, lisses, fistuleux, verts ou rougeâtres, portant des feuilles alternes, longuement pétiolées; pétiole muni à sa base de deux stipules latérales, soudées en une seule gaine membraneuse enveloppant la feuille dans le jeune âge, mais devenant caduques quand la feuille a pris plus de développement. Le limbe de la feuille est simple, très-grand, glàbre, palmé palmatinervié, portant de 7 à 11 divisions plus ou moins profondes, dont les bords sont inégalement dentés. La nervation est réticulée et saillante à la partie inférieure.

Au point d'union du pétiole et du limbe existent deux ou un plus

grand nombre de glandes latérales, qui se retrouvent le plus souvent à la base du pétiole lui-même, ou sur quelques points de son étendue.

Les fleurs sont unisexuées, généralement monoïques, quelquefois dioïques ou polygames. L'inflorescence est terminale, oppositifoliées, disposée en épis formés de petites cymes alternes, situées à l'aisselle d'une bractée portant de petites glandes stipulaires, latérales. A la partie inférieure de l'inflorescence se trouvent les fleurs mâles, sous forme de houpes jaunes dorées ; à la partie supérieure les fleurs femelles formées de pinceaux d'un rouge foncé.

Les fleurs mâles sont incomplètes, dépourvues de corolle et de disque glanduleux ; elles se composent d'un calice gamosépale à cinq divisions profondes, à préfloraison valvaire dans l'âge adulte renfermant des étamines nombreuses, réunies par leur filet ramifié, en faisceaux distincts, polyadelphes, et insérées sur un réceptacle plan convexe. Chaque filet est pourvu à son extrémité d'une anthère globuleé, biloculaire, à déhiscence extrorse et longitudinale.

Fleurs femelles. — Comme les fleurs mâles, elles sont dépourvues de corolle et de disque, et le calice y présente la même disposition. Il renferme un ovaire globuleux à trois loges dont deux antérieures et une postérieure. La surface extérieure de l'ovaire est profondément creusée de trois sillons verticaux, répondant aux cloisons ; elle est le plus souvent recouverte d'aiguillons disposés en séries verticales plus ou moins régulières, quelquefois lisse et unie. Du sommet de l'ovaire naissent trois styles, soudés dans une faible partie de leur longueur en un faisceau, libres par leur partie supérieure, aplatis et bipartites ; la surface extérieure de ces styles est lisse, la surface intérieure au contraire est plumeuse, papilleuse et colorée d'un rouge intense. Les loges de l'ovaire sont uniovulées ; les ovules sont recouverts d'un obturateur presque plan, à surface supérieure rugueuse, couverte de papilles, et colorée en rouge.

Le fruit est sec, déhiscent, capsulaire, tricoque, parfois lisse, le

plus souvent épineux, à coque bi-valve et monosperme; la graine est grosse, ovale, convexe et arrondie du côté extérieur, plan du côté intérieur, son testa est mince, dur et cassant, sa surface est lisse, d'une couleur grise, mouchetée et bigarrée de taches brunâtres. L'ombilic est pourvu d'un caroncule charnu et globuleux, qui joint à la forme de la semence, la fait ressembler au tique des chiens qu'on nommait autrefois Ricin, d'où la plante a tiré son nom. L'amande est blanche, d'une saveur douce, mêlée d'âcreté, composée d'un endosperme huileux, renfermant un embryon axile et homotrope, dont les cotylédons sont ovales, larges, minces et foliacés.

L'amande du ricin se compose essentiellement d'un tissu cellulaire, dont les cellules contiennent un mélange de matières grasses et d'une très petite quantité de matières albuminoïdes, au milieu duquel se trouvent des corps granuleux de nature albuminoïde, de forme arrondie ou anguleuse, rappelant parfois celle de l'amidon, et qu'on appelle *grains d'aleurone.*

Ces grains d'aleurone contiennent des cristaux, ou des grains ronds non cristallisés, appelés *globoïdes,* et ont une enveloppe albuminoïde amorphe.

L'embryon est formé de cellules plus petites, rangées en séries régulières, et parcouru de faisceaux fibro-vasculaires.

Le genre Ricinus ne renferme qu'une seule espèce qui est le *Ricinus communis* de Linnée; mais cette espèce, suivant les climats, et le mode de culture, fournit de nombreuses variétés, ou sous-variétés, qui ont été considérées longtemps par certains botanistes comme de véritables espèces distinctes.

M. Alph. de Candolle a classé ces nombreuses variétés en quatre groupes, en se basant sur la forme et la grandeur des capsules et des semences.

Le premier groupe comprend les espèces dont les capsules sont ovales, globuleuses, longues de 24 à 20 millimètres, larges de 21 à 19 millimètres. Les semences, sans le caroncule, ont une lon-

gueur de 17 à 15 millimètres, et une largeur de 10 à 12 millimètres.

Ce groupe renferme trois variétés, qui se subdivisent elles-mêmes en un certain nombre de sous-variétés.

Ricinus communis megalospermus (R. megalospermus. Del. R. rutilans. Desf.).

Ricinus communis rugosus (R. inermis Jacq. R. rugosus Jacq.)

Ricinus communis purpurascens (R. purpurascens. Berthol.).

Dans le deuxième groupe les capsules sont ellipsoïdes, globuleuses, longues de 18-16 millimètres environ, larges de 17-15 millimètres, les semences sans le caroncule, ont 12-11 millimètres de longueur, 8 millimètres de large, les aiguillons sont plus serrés et moins longs que dans les autres variétés.

D'après Alph. de Candolle, ce groupe renferme sept variétés du Ricinus communis, qui sont :

R. C. Lividus (R. Lividus. Jacq.) croît dans l'Inde.

R. C. Armatus (R. Armatus. Andrews).

R. C. Leucocarpus (R. Leucocarpus. Berthol.), croît aux Antilles.

R. C. Benguelensis, croît dans l'Afrique occidentale et au Bengale.

R. C. Reichenbachianus (R. Communis. Desf. R. Africanus Reichenb.).

R. C. Badius (R. Badius, Reichenb. R. Europæus. Nées).

R. C. Amblyocalix.

3° Capsules ayant de 15 à 13 millimètres de longueur, et une largeur égale ou presque égale à la longueur.

Ce groupe renferme le :

R. C. Africanus (R, medicus de Forsk) qui comprend plusieurs sous-variétés, cultivées en Sardaigne, en Grèce, en Arabie et en Nubie.

R. C. Gernuinus dont la sous-variété Glaucus est la (R.Commu;

nis. L. Cataputia major. Ludw.) croît au Brésil, en Espagne, à Naples, et dans la contrée méditerranéenne.

4° Capsules et semences plus petites que dans le groupe précédent.

R. C. Rheedianus (R. Vulgaris, Morison). Croît à Malabar.

R. C. Microcarpus (R. Lividus. Willd).

R. C. Undulatus (R. undulatus. Bess. R. Nanus Balb.).

R. C. Speciosus (R. Speciosus Blurm.). Croît à Java.

Usages du Ricin. Le ricinus communis et ses diverses variétés, sont surtout cultivés pour la production de ses semences, dont on retire une huile douce, douée de propriétés purgatives, employées aussi à divers usages domestiques et à l'éclairage, aux îles Moluques et à Java. D'après M. Boussingault, cette huile, préalablement bouillie avec du sulfate d'alumine et du sucre, est employée par les Chinois comme alimentaire, sans qu'ils en ressentent les effet purgatifs.

Ses feuilles fraîches sont aussi utilisées pour la nourriture d'une espèce de vers à soie appelée *Bombyx Cynthia.*

Suivant M. Bonafous, ces tiges, soumises à un rouissage analogue à celui que l'on fait subir au chanvre et au lin, donneraient des fibres textiles qu'on pourrait utiliser à fabriquer des liens, des cordages et du papier.

Les racines du ricin passent pour diurétiques.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION DE L'HUILE DE RICIN. — HISTORIQUE.

Les diverses semences de ricin, employées à l'extraction de l'huile, qui se trouvent dans le commerce, sont : les *ricins d'Amérique,* les *ricins de France,* et quelquefois ceux du *Sénégal.*

Voici, d'après Guibourt, les caractères de ces semences.

Les *ricins d'Amérique* sont plus gros, d'une couleur foncée, d'une marbrure nette, bien marquée, pourvus d'une grande âcreté. La pellicule qui recouvre l'amande est argentée; la longueur de la semence est de 14 millimètres, la largeur de 9 millimètres, l'épaisseur de 7 millimètres.

Les *ricins de France* sont plus petits, d'une couleur moins foncée. les marbrures sont moins prononcées; ils sont presque privés d'âcreté. Longueur de 9 à 10 millimètres, largeur 7 à 8 millimètres; épaisseur 5 à 6 millimètres.

Les *ricins du Sénégal,* ont le même volume que les ricins de France, mais ils présentent la marbrure foncée des ricins d'Amérique.

Les ricins de France fournissent plus d'huile que les ricins d'Amérique, et de toutes les semences oléagineuses, les graines de ricin sont celles qui contiennent le plus d'huile. D'après M. Bouis, la quantité fournie est de 60 à 64 %.

Toute l'huile de ricin, employée en France, était autrefois tirée exclusivement de l'Amérique et des Indes, principalement du Brésil et des Antilles. Elle était presque toujours pourvue d'une grande âcreté, et de propriété purgative excessive, qui ont été attribuées à certaines parties de la graine, à sa rancidité, aux moyens défectueux employés à son extraction, mais qui étaient dues surtout aux semences de *pignon d'Inde* (Curcas purgans. Adans.), qui étaient toujours mêlées en quantité plus ou moins considérable, aux graines du ricin. Aussi l'huile de ricin fut-elle l'objet d'un grand nombre de travaux ayant pour but de constater la valeur des procédés d'extraction, sa pureté, et l'altération qu'elle subit sous l'influence des divers agents physiques ou chimiques.

Dans son mémoire sur l'huile de ricin, publié en 1809, Planche décrit le procédé usité à cette époque à l'Ile de France et aux Indes pour l'extraction de l'huile de ricin. Voici ce procédé.

Les fruits du ricin sont d'abord exposés au soleil qui dessèche

le péricarpe; les coques se détachent d'elles-mêmes, et mettent la semence en liberté. Ces graines, débarrassées des impuretés, sont soumises entières à l'action de l'eau bouillante. On décante l'eau, et on fait sécher les graines une seconde fois au soleil. Lorsque les graines sont sèches, on les réduit en pâte qu'on humecte avec un peu d'eau chaude, et on introduit cette pâte dans une chaudière remplie d'eau bouillante; on continue l'ébullition pendant quelque temps, l'huile vient surnager sous forme d'écume qu'on enlève avec une cuiller. Cette écume est mise dans une bassine; on la porte à une douce chaleur jusqu'à ce que l'eau soit entièrement évaporée, puis on la verse dans des vases, où les parties mucilagineuses et charnues se déposent par le refroidissement; il reste à la partie supérieure une huile claire et peu colorée.

Dans le procédé usité autrefois dans l'Inde, la chaleur était un peu plus élevée: au lieu d'exposer les fruits du ricin au soleil, pour détacher le péricarpe, on leur faisait subir une légère torréfaction. Les graines isolées étaient aussi torréfiées légèrement, puis réduites en pâte et soumises à l'action de l'eau bouillante, l'opération était ensuite conduite comme dans le procédé précédent.

L'huile ainsi obtenue était colorée; car la torréfaction produisait des matières colorantes qui se dissolvaient dans l'huile; mais dans les deux cas elle était douce et de bonne conservation. D'après Planche, elle serait moins sujette à rancir que celle produite par simple expression à froid, qui contient toujours un peu de mucilage.

L'âcreté presque toujours constante que possédait l'huile de ricin d'Amérique, avait été attribuée par Deyeux en 1810 au germe de la semence, et il conseillait de ne pas employer l'huile avant de l'avoir fait bouillir un certain temps avec de l'eau, afin de chasser ce principe âcre et volatil. Ce principe comme il a été dit plus haut, provenait de son mélange avec l'huile de pignon d'Inde.

Ce fut en 1809 que l'on commença, en France à se servir de l'huile extraite des ricins indigènes.

Lors du blocus continental, la difficulté avec laquelle on recevait les produits des Iles, les falsifications qu'on leur faisait subir, leur prix élevé, engagèrent les pharmaciens du midi de la France à préparer avec les ricins indigènes, l'huile souvent falsifiée, altérée par un long voyage, qu'on ne recevait plus qu'en quantité insuffisante d'Amérique.

Ainsi, dans le courant de cette même année, Limousin-Lamothe donna les caractères et le mode d'extraction de l'huile qu'il avait obtenue des ricins indigènes. Ces semences, dépouillées de leur épisperme, étaient soumises à l'action de la presse, en ayant soin d'agir avec beaucoup de lenteur à cause de la viscosité de l'huile. Cette huile ainsi obtenue à froid, mélangée avec une certaine quantité d'eau et portée à l'ébullition, ne dégagea aucun principe âcre.

L'année suivante, le même auteur en préparant, par son procédé, de l'huile avec la partie de l'amande dépourvue de l'embryon, et en soumettant à la presse, l'autre partie de l'amande sur laquelle était fixé l'embryon, en retira une huile douce et purgative, jouissant de propriétés semblables à celle retirée de l'amande préalablement séparée de l'embryon, d'où il concluait que l'âcreté que possédait l'huile de ricin, ne provenait pas de l'embryon comme l'avait pensé Deyeux; selon lui, elle était due à l'épisperme.

L'extraction de l'huile de ricin indigène fit tellement de progrès que sa préparation ne se borna plus seulement aux départements du midi de la France, et Charlard, en 1812, décrivit les divers procédés employés en indiquant celui qui lui semblait préférable.

D'après ses expériences, il constate que le procédé des colonies qui consiste à faire subir aux graines une légère torréfaction, doit être abandonné. Par expression à froid, l'huile extraite est peu abondante, chargée de mucilage dont on la débarasse difficilement, et pourvue d'une grande âcreté. Il donne la préférence à la préparation de l'huile au moyen de l'eau bouillante ; ce pro-

cédé appelé procédé Charlard, diffère par quelques modifications de celui indiqué par Planche comme étant suivi à l'Ile de France.

Voici en quoi il consiste :

Les semences sont d'abord criblées, puis mondées à la main pour en séparer les substances étrangères. On les lave ensuite à l'eau chaude ; on décante l'eau de lavage qui sort colorée, et on répète ces lotions jusqu'à ce que l'eau sorte claire ; les semences sont mises à égoutter ; on les sèche, puis on les réduit en pâte dans un mortier, et on ajoute une quantité d'eau suffisante pour en faire une émulsion. On décante le liquide, on lave le résidu, et on réunit les deux liqueurs que l'on passe à travers une étamine peu serrée, le liquide est porté à l'ébullition pendant un quart d'heure, et il se ramasse à sa surface une matière épaisse et huileuse qu'on enlève avec soin ; cette matière est recueillie dans une bassine d'argent, on la soumet à l'ébullition jusqu'à ce que le mucilage soit coagulé, et que toute l'eau interposée soit évaporée ; on passe alors au blanchet, et on obtient une huile très douce, très-limpide et peu colorée. Les semences donnent par ce procédé 1/3 de leur poids d'huile.

Il résulte aussi des expériences nombreuses, faites par Henry sur l'huile de ricin indigène, obtenue des semences récoltées dans les jardins de la Salpêtrière, de l'Hôtel-Dieu et de l'hôpital de la Pitié, qu'elle possède les mêmes propriétés que celle des colonies, qu'elle est douce et purgative.

Le procédé d'extraction qu'il a suivi diffère un peu de celui de Charlard. Les graines sont légèrement torréfiées, broyées au moulin, et bouillies avec huit fois leur poids d'eau ; on enlève l'écume qui se forme, et on remplace de temps en temps l'eau qui s'évapore de manière que le niveau du liquide soit à peu près constant. Henry a en effet remarqué que cette addition d'eau lui donnait un rendement d'huile plus considérable. Cette écume recueillie dans une bassine d'argent est traitée comme dans le procédé Charlard.

Par l'expression à froid, l'huile qu'il avait obtenue était louche,

d'une filtration lente et difficile, mais qu'on pouvait activer en portant l'huile dans une étuve chauffée à 35°. Cette huile n'était pas constamment douce si l'on voulait en retirer toute la quantité que la graine peut fournir, car le marc soumis à une nouvelle pression donne une huile d'une grande âcreté, ce qui lui faisait préférer l'extraction à chaud.

En 1822, Faguier a indiqué un procédé d'extraction de l'huile de ricin, tout différent de ceux employés jusqu'alors et basés sur la propriété remarquable que possède cette huile d'être soluble dans l'alcool fort; cette propriété a été découverte à peu près à la même époque, par Rose, en Allemagne, et par Planche, en France.

Les ricins, privés de leur enveloppe testacée, sont réduits en pâte avec la moitié de leur poids d'alcool à 95°. On soumet le mélange à la presse, et le liquide obtenu est distillé au bain-marie jusqu'à ce qu'on ait obtenu la moitié en poids de l'alcool employé. Le résidu de la distillation est lavé plusieurs fois à l'eau froide, l'huile surnage, on la décante, et on la porte sur un feu doux pour la priver de l'humidité qu'elle contient, puis on la filtre au papier dans une étuve chauffée de 30 à 35°. L'huile obtenue ainsi, d'après Faguier, est douce, claire, et presque incolore. Les semences soumises à ce mode d'extraction fournissent 50 0/0 de leur poids d'huile.

En résumé, les différents modes de préparation de l'huile de ricin peuvent se réduire à trois :

1° Préparation par simple expression à froid;

2° — par la chaleur (*procédé américain, procédé Charlard*).

3° — par l'alcool (*procédé Faguier*).

L'extraction de l'huile de ricin par la chaleur, qui était préférée et presque exclusivement employée, par ceux qui se sont occupés les premiers de la préparation de l'huile de ricin indigène, se recommandait par sa rapidité, sa grande facilité d'exécution; mais les expériences faites par Boutron Charlard sur la congélation

de l'huile, l'ont conduit à penser qu'elle se congelait d'autant moins qu'elle avait été soumise plus longtemps à l'action de la chaleur. D'un autre côté, Bussy et Lecanu, dans leurs savantes recherches sur l'huile de ricin entreprises en 1827, ont démontré que la torréfaction, une ébullition prolongée, une longue exposition à l'air, développaient dans l'huile des acides particuliers, pourvus d'une grande âcreté et nuisibles à sa bonne conservation.

Pour éviter ces causes d'altération, il faut avoir recours à l'expression à froid qui est sans contredit, la meilleure méthode, et la seule que l'on doive exclusivement employer; elle présente le seul inconvénient de demander beaucoup de temps, inconvénient largement compensé par la bonne qualité du produit obtenu.

Le procédé indiqué au Codex de 1866 consiste à monder les ricins des corps étrangers qui peuvent s'y trouver, puis on les réduit en pâte en les passant au moulin. Cette pâte est renfermée dans des sacs en coutil, et on exprime l'huile au moyen d'une bonne presse, en ayant soin de presser avec beaucoup de lenteur, à cause de la grande viscosité de l'huile. L'huile qui s'écoule ainsi n'est pas claire, il faut la filtrer au papier, à la chaleur de l'étuve

CHAPITRE III.

PROPRIÉTÉS DE L'HUILE DE RICIN.

Propriétés physiques. — L'huile de ricin est un corps gras, d'origine végétale, d'une consistance visqueuse, analogue à celle d'un sirop épais; elle est claire et transparente, légèrement colorée en jaune, d'une odeur fade et un peu nauséeuse, d'une saveur douce, suivie d'un peu d'âcreté. Elle solidifie à 15° c. Elle diffère par l'ensemble de ses propriétés physiques et chimiques de toutes les autres huiles végétales.

Comme ces dernières, elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme; mais elle s'en distingue par sa grande solubilité dans l'alcool absolu; cette solubilité décroît promptement avec l'alcool faible, l'alcool à 90° n'en dissout plus que les 3/5 de son poids, et, en ajoutant un peu d'eau à la solution, l'huile se sépare. Sa densité à 15° est 0,926, à 12° elle est de 0,969 suivant Saussure, et des expériences faites par M. Bouis sur divers échantillons pour en constater la densité, lui ont donné 0,960 à 12°.

Elle est la plus dense de toutes les huiles, et son coefficient de dilatation est aussi le plus élevé.

Portée à une température de 35 à 40°, elle acquiert la fluidité de l'huile d'olive; à 265°, suivant Saussure, elle se décompose.

Elle ne jouit pas des propriétés siccatives qu'on lui attribue fréquemment. L'huile de Ricin bouillie avec la fleur de soufre en dissout 1/15 de son poids; traitée par le chlore, elle en absorbe deux volumes environ, prend une coloration jaune intense, et devient beaucoup moins soluble dans l'alcool.

Composition de l'huile de ricin. — Les semences de ricin analysées par M. Bouis, lui ont fourni 2,49 d'azote, les graines mondées ont donné 4,42; mais l'huile qui en est extraite est seulement hydro-carbonée et ne contient pas d'azote. Les analyses de Saussure et de Lefort lui attribuent la composition suivante :

	Saussure.	Lefort.
Carbone	74,178	74,58
Hydrogène	11,034	11,48
Oxygène	14,788	13,94

L'huile de ricin est différente des autres huiles par sa nature intime, elle est composée de glycérine associée à l'acide ricinolique et à l'acide palmitique.

Action du froid sur l'huile de ricin. — Planche ayant soumis l'huile de ricin d'Amérique à l'action d'un mélange réfrigérant marquant — 21°, vit que l'huile avait conservé la même con-

sistance. Ces expériences furent reprises par Boutron-Charlard, qui constata que l'huile étrangère, soumise à un froid de − 20°, ne subissait aucun changement, tandis que l'huile indigène donnait un dépôt bien marqué à quelques degrés au-dessous de zéro. Cette différence de propriété tenait au mode de préparation de l'huile, car l'huile obtenue des ricins indigènes, par le procédé des Iles, ne donnait aucun dépôt par le refroidissement.

Ce dépôt séparé de l'huile et pressé entre deux feuilles de papier joseph ont donné une matière blanche qui présentait quelques caractères de la stéarine, neutre au tournesol, soluble dans l'alcool absolu, fusible à 37° se combinant avec la potasse et la soude pour donner un savon.

Bussy et Lecanu, dans leurs recherches sur l'huile de ricin, n'ont pu obtenir cette matière blanche en quantité suffisante pour vérifier les expériences de Boutron-Charlard, mais beaucoup plus tard Scharling ayant eu à sa disposition des flacons qu'on avait remplis avec des restes d'huile de ricin, vit se former dans ces flacons, un dépôt de cristaux cubiques, qu'il trouva composés d'une matière grasse, soluble dans l'acool chaud, se séparant par refroidissement en une masse amorphe, fusible à 44° et ayant l'apparence de la cire.

Cette matière blanche saponifiée par un alcali a donné un acide fusible à 72°; cet acide, combiné à l'oxyde d'argent, et soumis à l'analyse par Scharling, lui aurait donné une formule correspondant à $C^{32}H^{33}O^{4}$, et son point de fusion, lui donnerait une des propriétés de l'acide trouvé par Saalmüller en saponifiant l'huile de ricin, dont la composition se rapprocherait de celle de l'acide palmitique $C^{32}H^{32}O^{4}$. (1)

Action de la Chaleur sur l'huile de ricin. L'huile de ricin soumise à l'action de la chaleur, donne naissance à une série de produits très importants, tout différents de ceux qui produisent

(1) C = 6 ; H = 1 ; O = 8.

les autres corps gras, et qui ont été isolés et étudiés par Bussy et Lecanu dans leurs recherches sur ce corps gras.

Lorsque l'on chauffe l'huile de ricin, elle commence d'abord par subir une dilatation plus grande que les autres huiles, puis si l'on élève progressivement la température jusqu'à 265° en ayant soin de munir l'appareil d'un récipient refroidi, elle distille sans dégager sensiblement de gaz, le liquide qui se condense dans la première partie de l'opération, est formé d'huile volatile, puis après il distille une huile fixe, avec production d'une odeur particulière. Quand le tiers environ de l'huile est passé à la distillation, si l'on continue à chauffer, il y a un dégagement très-abondant de gaz, la matière restée dans la cornue s'épaissit, se boursouffle considérablement quoiqu'on ait le soin de la soustraire à l'action de la chaleur et se présente sous forme d'une matière solide élastique et spongieuse.

Les gaz qui se dégagent, sont formés d'hydrogène, de carbures d'hydrogène, d'acroléine et d'un peu d'acide carbonique.

Ce résidu de la distillation qui se produit soit en opérant à l'air, soit en opérant dans un courant d'hydrogène, est sans odeur ni saveur, coloré légèrement en jaune, élastique, et adhérant un peu aux doigts. Traité par l'alcool fort qui dissout les dernières traces d'huile, ce résidu devient sec et friable. Il est insoluble dans les huiles fixes et volatiles, dans l'alcool et l'éther même à chaud; décomposable par la chaleur, et brûlee avec une flamme vive.

Les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique n'ont pas d'action sur lui ; il en est de même des alcalis caustiques en solution étendue.

Traité par une solution de potasse ou de soude, contenant une partie de soude pour quatre parties d'eau, ce résidu se dissout promptement en donnant une liqueur claire présentant les propriétés d'une dissolution de savon. Cette liqueur traitée par l'acide chlorhydrique est décomposée, il se forme une matière visqueuse insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool fort, de propriétés acides, donnant avec la magnésie un composé insoluble dans l'eau

et dans l'alcool. Cet acide est liquide à la température de 18 à 20°. Isolé par Bussy et Lecanu, qui ne lui ont pas donné de nom particulier, ni déterminé sa composition, l'étude de cet acide a été reprise par M. Bouis, dans ses diverses recherches sur l'huile de ricin. Il lui a attribué la formule $C^{36} H^{32} O^{6}$.

La matière spongieuse, analysée par le même auteur, possède la composition suivante :

Carbone.	73.2
Hydrogène	10.9
Oxygène.	15.8

Examen du liquide condensé. Le produit condensé de la distillation de l'huile de ricin est liquide, légèrement jaune, très-sapide, très-odorant, soluble dans l'alcool et l'éther, rougissant la teinture bleue de tournesol.

Une dissolution étendue de potasse, ajoutée en quantité convenable, forme avec ce liquide une gelée transparente, soluble dans un excès de liqueur alcaline.

Traité par une assez grande quantité d'eau, le produit de la distillation devient louche, et une légère couche d'huile volatile vient nager à sa surface. Un froid de 18 degrés le trouble légèrement.

Bussy et Lecanu l'ont considéré comme un mélange d'eau, d'acide acétique, d'acides gras fixes distincts de l'acide oléique, et d'huile volatile.

Séparation de l'huile volatile. — Aldéhyde Œnanthylique. — Après avoir débarrassé le produit distillé, de l'acide acétique qu'il contenait, par des lavages à l'eau distillée, Bussy et Lecanu en ont séparé l'huile volatile, en le faisant bouillir avec de l'eau, dans une cornue munie d'un récipient refroidi; ils ont ainsi obtenu un liquide volatile, incolore, très-limpide, d'une odeur forte et particulière, toute différente de l'odeur que développe l'oléine, ou la stéarine distillée, d'une saveur d'abord éthérée, puis douée d'une grande âcreté, neutre au papier de tournesol, mais acquérant

promptement par son exposition à l'air, des propriétés acides. La densité de ce liquide est 0,815.

Il brûle à l'air à la manière des huiles essentielles; il bout à 150°, il est insoluble dans les dissolutions alcalines, avec lesquelles il forme une émulsion qui se sépare au bout de quelques instants.

Abandonnée pendant quelques jours à une température de — 5 à — 6°, l'huile volatile se prend en masse blanche cristallisée en aiguilles, fusible à 37°, l'éther en dissout à l'ébullition 1/6 de son poids qui se dépose en partie par le refroidissement. L'alcool chaud la dissout plus facilement, et si l'on ajoute de l'eau à la dissolution alcoolique, il se sépare une matière blanche qui offre tous les caractères des cristaux primitifs.

Cette matière blanche cristallisée est soluble dans l'acide acétique; l'acide nitrique, la liquéfie sans la dissoudre et sans donner de produits nitreux; l'acide sulfurique agit de même, mais donne de plus une coloration rouge.

Ce produit volatil fut plus tard l'objet des recherches de Bussy qui l'obtint à l'état de pureté, et le désigna sous le nom d'*œnanthol*, qui n'est autre chose que l'*aldéhyde œnanthylique.*

L'œnanthol impur est traité par une dissolution faible de chlorure de baryum, qui n'attaque que les acides; on décante la liqueur et on rectifie de nouveau en ayant soin de ne pas pousser la distillation jusqu'à la fin; on obtient un liquide volatil, incolore, d'une odeur pénétrante non désagréable, d'une saveur sucrée, puis âcre, et pénétrante, soluble en toute proportion dans l'alcool et l'éther, très-peu soluble dans l'eau, bouillant à 155 à 158°, d'une densité de 0,827 à 17°.

L'œnanthol absorbe rapidement l'oxygène, prend alors une réaction acide, et se trasforme en acide œnanthylique.

L'acide nitrique, l'acide chromique et les corps oxydants activent cette formation.

Il réduit le nitrate d'argent, et l'argent en se déposant, forme un miroir métallique brillant; il donne un composé cristallisé avec les bisulfites alcalins.

Avec l'ammoniaque, il donne un composé cristallin, qui devient gélatineux, entièrement décomposable par l'eau.

Il correspond à la formule $C^{14} H^{14} O^{2}$.

Sous l'influence d'un froid prolongé, l'aldéhyde œnanthylique, non complètement débarrassé d'humidité, donne un produit cristallisé, incolore, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, qui a pour formule $2 (C^{14} H^{14} O^{2})$. Ce corps est un polymère de l'œnanthol.

Le produit condensé, distillé pour en séparer l'huile volatile donna pour résidu, un produit liquide, fixe, d'un jaune foncé, d'une odeur faible, d'une saveur âcre, jouissant de propriétés acides, soluble en toute proportion dans l'alcool, l'éther et dans une eau alcaline. Il se sodifie à 0°.

Ce liquide traité à 100° par 1/10 de magnésie, forme une combinaison, soluble dans quatre fois son poids d'alcool à 90° ; ce qui le distingue, des acides oleïque et margarique, dont les combinaisons magnésiennes sont très-peu solubles dansl' alcool même à chaud.

Par l'évaporation spontanée de la solution alcoolique, il s'est produit des cristaux blancs,qui,recueillis à mesure de leur formation, et décomposés par l'acide chlorhydrique, ont donné des acides gras solides possédant un point de fusion différent. Les premiers cristaux recueillis ont donné un acide gras fusible de 15 à 20°, les derniers se liquéfiant à 0°.

Ce liquide, parfaitement privé d'huile volatile, fut considéré par Bussy et Lecanu, comme formé d'un mélange de deux acides gras, l'un solide et l'autre liquide, qu'ils ont désigné par un nom particulier.

L'acide solide, appelé acide *ricinique*, est d'un blanc nacré, d'une saveur âcre et persistante qui ne se développe pas instantanément, il est fusible à 22° et alors sous la forme d'un liquide incolore, limpide, se prenant en masse par le refroidissement; d'une réaction très-acide, soluble dans le tiers de son poids d'alcool fort à 12°, une partie se dépose par refroidissement,

soluble aussi dans le tiers de son poids d'éther à 18°, mais se déposant en partie à 0°. Chauffé dans une cornue, il distille à une température peu élevée. La potasse, la soude forment avec cet acide un savon soluble dans l'eau et l'alcool, et précipité à l'état de sel insoluble par des sels calcaires. La magnésie s'y combine aussi pour donner un savon insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et cristallisant par évaporation spontanée de sa dissolution alcoolique, en aiguilles blanches et nacrées.

Avec l'oxyde de plomb, il forme une combinaison très-soluble dans l'alcool, et d'une réaction alcaline.

Cet acide analysé par Bussy et Lecanu possède la composition suivante :

Carbone	73,56
Hydrogène	9,86
Oxygène	16,58

Il diffère des acides stéarique et margarique par sa solubilité dans l'alcool, et par celle de ses composés magnésiens dans le même liquide.

L'acide liquide, de Bussy et Lecanu, appelé acide *élaïodique*, a été isolé en soumettant le mélange des deux acides à un froid prolongé, qui solidifiait l'acide ricinique; il possède une saveur âcre, est soluble en toute proportion dans l'alcool, l'éther, dans l'eau légèrement alcaline ; il se solidifie à quelques degrés au-dessous de 0°.

Ses combinaisons, avec la potasse et la soude, sont solubles dans l'eau et l'alcool. Avec la magnésie et l'oxyde de plomb, le produit formé est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.

Il résulte de ces expériences que les produits de décomposition de l'huile de ricin, ne sont pas identiques aux acides oléique, margarique et sébacique qui sont produits dans la décomposition de l'huile d'olive par la chaleur. Ce qui indique une composition particulière pour l'huile de ricin.

Action de l'oxygène sur l'huile de ricin. — L'huile de ricin

exposée à l'air, s'y rancit promptement, et les expériences de Saussure ont prouvé qu'il y avait absorption d'oxygène, et dégagement d'acide carbonique ; mais l'huile de ricin n'est pas siccative.

Action de l'oxyde de plomb. — Traitée par la litharge et l'eau à la manière de l'emplâtre simple, l'huile de ricin s'y combine lentement, et forme une masse emplastique sèche, cassante, et peu adhérente, qui n'éprouve pas de changement notable en la maintenant pendant longtemps à l'air et à la lumière.

Action de la potasse et de la soude. — Lorsqu'on mélange l'huile de ricin avec une solution alcaline, elle se combine promptement avec l'alcali pour former un savon.

Si on mélange l'huile de ricin avec une lessive de soude, la saponification se fait à froid, au bout de deux ou trois heures le mélange est solidifié; après vingt-quatre heures, il a acquis toute sa consistance.

Elle exige, pour se saponifier, beaucoup moins de lessive caustique que les autres huiles ; car il suffit de 1 partie de soude pour 5 parties d'huile de ricin, tandis que l'huile d'olive et l'huile d'amandes douces en exigent parties égales.

En ajoutant à la masse un peu d'eau, on pourrait lui faire absorber une quantité d'alcali un peu plus grande ; mais alors le savon n'aurait pas une consistance suffisante.

Ce savon a une saveur âcre, il est soluble dans l'eau, sa solution mousse par l'agitation ; il précipite les sels calcaires et métalliques de leurs dissolutions.

Avec la potasse, la saponification est aussi très-rapide ; un mélange de 8 parties d'huile, 2 parties de potasse donne en très-peu de temps une masse homogène, transparente, d'une consistance visqueuse, soluble dans l'eau.

Acide margaritique. — Bussy et Lecanu, en décomposant ce savon, en ont retiré un liquide jaune-verdâtre, inodore, pourvu

d'une grande âcreté, très soluble dans l'alcool, de propriétés très-acides, et se combinant avec la potasse caustique pour former un savon.

Abandonné à une température de 15 à 18°, ce liquide s'est troublé, et il s'est déposé au bout de quelques heures, une matière blanche, solide, dure et compacte, soluble en totalité dans neuf fois son poids d'alcool concentré et bouillant, et se déposant par le refroidissement au-dessous de 50°, en paillettes brillantes et nacrées, douces au toucher, sans saveur ni odeur, rougissant fortement la teinture bleue de tournesol. Cette matière blanche, différente par ces propriétés des acides déjà isolés par l'action de la chaleur sur l'huile de ricin, a reçu le nom d'acide *margaritique.*

Cet acide est fusible à 130°; chauffé dans une cornue, il distille en partie sans se décomposer.

Il se combine avec la potasse et la soude; il forme avec la magnésie une combinaison insoluble dans l'alcool.

Cet acide se trouve en petite quantité, l'huile de ricin en contient seulement deux pour cent environ.

Il se distinge de l'acide stéarique et de l'acide margarique, par son point de fusion, sa solubilité plus faible dans l'alcool, et sa composition qui est :

Bussy.		Berzélius.	
Carbone. . . .	70,50	Carbone . . .	70.515
Hydrogène. . .	10,00	Hydrogène. . .	10,711
Oxygène. . . .	18,60	Oxygène. . . .	18,774

Le liquide d'où s'était déposé l'acide margaritique, maintenu à une température de — 6° se solidifiait, et jouissait de propriétés analogues aux acides *ricinique* et *élaïodique,* qui l'ont fait considérer par Bussy et Lecanu comme un mélange de ces deux acides.

Les travaux de Bussy et Lecanu, sur les acides gras de l'huile de ricin, furent repris plus tard par Salmüller, qui fit des recherches

sur la composition de l'acide margaritique, purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, jusqu'à ce que son point de fusion fût constant. L'acide ainsi obtenu aurait son point de fusion compris entre 74° et 70° au lieu de 130° attribué par Bussy; mais les nombreuses analyses exécutées sur cet acide, tout en lui attribuant plus de carbone et d'hydrogène que n'en ont trouvé Bussy et Lecanu, montrent qu'il ne jouit pas d'une composition constante.

L'analyse suivante lui donne une composition qui jointe à son point d'ébullition, rapprocherait cet acide de l'acide stéarique.

Carbone	76,85
Hydrogène	12,74
Oxygène	10,41

Mais en examinant la composition donnée par les autres analyses faites sur cet acide, elle se rapprocherait de celle de l'acide palmitique qui fond de 60 à 62°.

Carbone	74,40	74,74	74,61
Hydrogène	12,88	12,52	12,46
Oxygène	12,72	12,74	12,93

Dans ses savantes recherches sur l'huile de ricin, M. Bouis a aussi constaté l'existence de l'acide solide sans l'isoler, et selon lui, cet acide se trouverait dans l'huile en quantité non constante, mais plus abondamment dans celle qui dépose des flocons solides.

Acide ricinoléique (Salmüller), acide ricinolique de M Bouis. — Les expériences de Salmüller, sur l'acide liquide séparé de l'acide margaritique, montre que cet acide se concrète bien par le froid, mais il n'a pu le dédoubler en deux acides, l'un liquide, l'autre solide. Ce liquide, parfaitement purifié, possède une composition constante, et a été désigné sous le nom *d'acide ricinoléique.*

Il est huileux, jaunâtre, inodore, d'une saveur âcre et persistante, d'une densité de 0,940 à 16°; il se solidifie de 6 à 10°, il est soluble en toute proportion dans l'alcool et l'éther. Sa solution

alcoolique est très-acide et décompose les carbonates alcalins avec effervescence; il ne s'altère pas à l'air, à la température ordinaire, mais on ne peut le distiller sans le décomposer; il donne dans ces conditions des produits très-fluides, puis des liquides visqueux sans production d'acide sébacique.

Les analyses de cet acide faites par Salmüller lui ont donné les résultats suivants :

Carbone	73,06	73,16	73,45
Hydrogène	11,68	11,59	11,51
Oxygène	15,26	15,25	15,04

Correspondants à la formule $C^{38} H^{36} O^{6}$.

MM. Swanberg et Kolmodin ayant soumis à l'analyse, le sel de baryte de l'acide ricinoléïque, bien purifié par des dissolutions répétées dans l'alcool, jusqu'à ce que la quantité de baryte fût constante, ont trouvé pour ce sel la formule $C^{36} H^{33} BaO^{6}$ différente de celle attribuée par Salmüller à l'acide.

M. Bouis ayant repris l'analyse de l'acide ricinolique lui a trouvé une composition répondant à la formule donnée par MM. Swanberg et Kolmodin. $C^{36} H^{34} O^{6}$.

Action de l'acide hypoazotique. — M. Boudet, en étudiant l'action de l'acide hypoazotique sur les huiles, a constaté qu'il produisait sur l'huile de ricin une transformation analogue à celle qu'il produit sur l'huile d'olive, et il a donné le nom de *Palmine* au produit solide formé.

D'après le même auteur l'acide sulfureux produirait le même résultat; mais les expériences de Salmüller, et de M. Bouis entreprises sur ce sujet, tant sur l'huile de ricin que sur l'acide ricinolique lui même, ont montré que l'acide sulfureux était absorbé, sans produire toutefois la solidification de l'huile.

Palmine ou ricinélaïdine. — La palmine ou ricinélaïdine s'obtient en faisant passer un courant d'acide hypoazotique sur l'huile de ricin, ou bien en agitant l'huile, avec 0,03 d'acide

azotique saturé de vapeurs nitreuses, l'huile devient rougeâtre, et se solidifie au bout d'un temps variable. La matière solidifiée est tantôt dure et cassante comme la cire, tantôt elle possède une cassure vitreuse. On la purifie, en la lavant d'abord plusieurs fois à l'eau, puis on la fait dissoudre dans l'alcool pour la faire cristalliser.

Elle se présente alors sous forme cristalline, blanche, fusible à 45° (62 ou 66° d'après Boudet) (43° d'après Playfair).

Les alcalis la transforment en acide palmique (acide ricinélaïdique de M. Bouis.)

D'après les expériences de M. Bouis, la potasse caustique en solution très concentrée décompose la ricinélaïdine, en alcool caprylique et en acides divers, au nombre desquels se trouve l'acide sébacique.

Suivant Playfair, la ricinélaïdine doit être considérée comme un ricinélaïdate de glycérine, et il lui attribue la composition suivante :

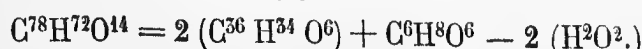
Carbone	72,84	73,06
Hydrogène	11,43	11,56
Oxygène	15,73	15,38

à laquelle correspond la formule $C^{74} H^{68} O^{12}$.

Les analyses de M. Bouis sur la ricinélaïdine, lui attribuent une composition un peu différente.

Carbone	71,30	70,94	71,21	71,44	71,96
Hydrogène . . .	11,43	11,16	10,74	11,11	11,08
Oxygène	17,50	17,90	18,05	17,45	16,96

et correspondant à la formule $C^{78} H^{72} O^{14}$. Cette formule montre qu'elle peut être considérée comme formée par la combinaison de l'acide ricinélaïdique avec la glycérine.



$$C^{78}H^{72}O^{14} = 2\,(C^{36}\,H^{34}\,O^{6}) + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,(H^{2}O^{2}.)$$

La ricinélaïdine chauffée dans une cornue, produit des vapeurs qui se condensent sous forme d'un liquide noir, devenant rou-

geâtre lorsque la moitié de la matière a distillé, puis il se forme un boursoufflement considérable qu'il est difficile d'empêcher, analogue à celui qui se produit dans la distillation de l'huile de ricin, mais la couleur du résidu est noire, tandis qu'elle est jaune avec l'huile de ricin.

Si en opérant avec de grandes précautions, on parvient à éviter ce boursoufflement, il se dégage beaucoup d'acroléine et de carbures d'hydrogène, il reste dans la cornue un dépôt charbonneux.

Le liquide obtenu dans la distillation de la ricinélaïdine est l'œnanthol de Bussy ou aldéhyde œnanthylique, qu'on purifie en le traitant par le bisulfite de soude, et en décomposant le sel dissous dans l'alcool par l'eau bouillante aiguisée d'acide sulfurique.

Acide ricinélaïdique. — L'acide ricinélaïdique se prépare en saponifiant la ricinélaïdine par la potasse, et en décomposant le savon formé, par l'acide chlorhydrique. Cet acide purifié par des dissolutions répétées dans l'alcool, est cristallisé en aiguilles soyeuses fusibles à 50°, (45 ou 46° Playfair.)

Gerhard admet pour cet acide une formule identique à celle de l'acide ricinolique (ricinoléique de Salmüller) $C^{36}H^{34}O^{6}$, tandis que Playfair, d'après ses expériences sur la ricinélaïdine lui donne pour formule $C^{34}H^{32}O^{6}$.

M. Bouis, en soumettant l'acide ricinélaïdique à l'analyse, lui a trouvé une composition identique à celle de l'acide ricinolique, ce qui vient confirmer la formule donnée antérieurement par Gerhard. C'est un isomère de l'acide ricinolique.

Du reste, ces deux acides, traités par la potasse, se décomposent en acide sébacique et en alcool caprylique.

Action de l'acide azotique sur l'huile de ricin. — Quand on mélange l'huile de ricin avec de l'acide nitrique étendu, il se produit une réaction très-vive; et si l'on opère dans une cornue, il faut avoir soin de la prendre beaucoup plus grande que ne le comporterait le volume des deux liquides employés, car il se produit un boursoufflement considérable, accompagné d'un dégagement

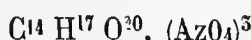
abondant de vapeurs nitreuses. Le mélange s'échauffe, s'épaissit, prend une coloration rouge, et il passe à la distillation un liquide contenant de l'acide œnanthylique et de l'acide cyanhydrique.

Si la réaction est vive, il y a surtout formation d'acide œnanthylique, et il reste dans la cornue un acide blanc qu'on appelle acide subérique.

Si la réaction est lente, les produits formés ne sont pas les mêmes, la production d'acide cyanhydrique est plus considérable, et avant que l'huile contenue dans la cornue soit transformée en acide subérique, il se dépose des cristaux durs peu solubles dans l'eau et l'alcool. La chaleur les fond, puis les boursouffle et ils se volatilisent.

Ils donnent avec la baryte un sel soluble dans une grande quantité d'eau ; avec l'oxyde d'argent un sel qui fait explosion par la chaleur.

La composition de ces cristaux est représentée par la formule



$$C^{14} H^{17} O^{20}, (AzO_4)^3$$

Les corps oxydants, l'acide chromique, le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, transforment l'huile de ricin en acide œnanthylique, et en un liquide âcre considéré comme l'aldéhyde valérique, $C^{10} H^{10} O^2$.

Action de l'ammoniaque sur l'huile de ricin. — Ricinolamide. —Lorsque l'on fait agir l'ammoniaque sur l'huile d'olive, il se produit une substance solide, appelée *margaramide*, avec l'huile de ricin, elle forme un composé analogue, jouissant de propriétés différentes et appelée *Ricinolamide*.

La ricinolamide $C^{36} H^{33} AzO^4$, est solide, blanche, cristallisée en mamelons, fusible à 66° et se présentant alors à cette température sous forme d'un liquide limpide, devenant opaque et solide par le refroidissement; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, elle brûle avec une flamme un peu fuligineuse.

L'acide sulfurique concentré la colore en rouge et la décom-

pose, l'acide sulfurique étendu la transforme en acide ricinolique et en sulfate d'ammoniaque.

La potasse à froid est sans action sur la ricinolamide, mais à chaud, avec une liqueur concentrée, il y a formation de ricinolate de potasse et dégagement d'ammoniaque.

La ricinolamide se prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac bien sec dans une dissolution alcoolique d'huile de ricin, puis on abandonne le mélange à lui-même, et il se dépose une matière blanche que surnage l'alcool.

Si l'alcool n'est pas en quantité suffisante pour dissoudre l'amide formé, tout se prend en masse. Au bout de trois ou quatre mois de contact, on retire l'alcool par distillation au bain-marie, et il reste pour résidu une masse blanche que l'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool pour la purifier.

Les nombreuses analyses faites par M. Bouis sur la ricinolamide l'ont conduit à lui donner la formule $C^{36} H^{35} Az O^4$, qu'on peut représenter comme formée de ricinolate d'ammoniaque, moins deux équivalents d'eau.



$$C^{36} H^{33} O^5, Az H^3, HO - 2HO = C^{36} H^{33} Az O^4.$$

On peut donc considérer la ricinolamide comme un amide de l'acide ricinolique.

Du reste, la ricinolamide traitée par la potasse a donné un savon dont on a retiré par décomposition, un acide liquide d'une composition identique avec l'acide ricinolique, $C^{36} H^{34} O^6$.

Action des alcalis concentrés sur la ricinolamide. — C'est en étudiant l'action de la potasse concentrée et chaude sur la ricinolamide, que M. Bouis a découvert l'alcool caprylique.

Cette décomposition de la ricinolamide exige une température déterminée, et un certain degré de concentration des liqueurs alcalines. Sans ces deux conditions, la décomposition peut ne pas avoir lieu ; d'un autre côté, si la température est trop élevée, le ricinolate de potasse formé se dédouble en produits d'une nature complexe.

Lorsque l'on chauffe dans une cornue la ricinolamide avec une solution de potasse très-concentrée, le mélange se boursouffle, puis il distille une huile volatile, plus légère que l'eau, d'une odeur spéciale, qui est l'alcool caprylique.

Le savon resté dans la cornue, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne naissance à un acide qu'on sépare facilement des autres produits en le dissolvant dans l'eau bouillante. Cet acide se dépose par le refroidissement sous forme d'une masse blanche, fusible à 127° et qui a pour formule $C^{20} H^{18} O^{8}$; c'est l'acide sébacique.

Cet acide provient de la décomposition de l'acide ricinolique, car M. Bouis ayant saponifié la ricinolamide avec précaution, de manière à éviter tout boursoufflement et toute formation d'huile volatile, n'a obtenu par la décomposition du savon formé, que de l'acide ricinolique exempt d'acide sébacique.

Cet acide ricinolique, traité à chaud par la potasse très-concentrée, a donné naissance à un dégagement abondant d'hydrogène et à de l'huile volatile ; l'opération arrêtée aussitôt que l'huile volatile eut cessé de distiller, il est resté dans la cornue un savon formé entièrement de sébate de potasse.

Ce fait démontre, que l'acide sébacique est bien fourni par la décomposition de l'acide ricinolique, en alcool caprylique, en acide sébacique et en hydrogène, d'après l'équation :



$$C^{36}H^{34}O^{6} + 2\,(KO, HO) = C^{20}\,H^{16}\,O^{8}, K^{2} + C^{16}\,H^{18}\,O^{2} + H^{2}.$$

Alcool caprylique.—L'alcool caprylique se produit dans la décomposition de la ricinobamide par la potasse; mais ce moyen n'en produit que fort peu ; aussi M. Bouis a-t-il indiqué un autre procédé de préparation fondé sur la saponification de l'huile de ricin par un grand excès d'alcali, et la décomposition du savon formé par la chaleur.

On saponifie l'huile de ricin par la potasse ou la soude, puis on ajoute un excès d'alcali égal à la moitié du poids de l'huile employée. On chauffe modérément dans une cornue, la masse se

boursoufle, prend une odeur prononcée de champignons ; le mélange s'épaissit, la mousse tombe; et, peu après il se produit un abondant dégagement d'hydrogène, puis il distille un liquide volatil plus léger que l'eau. A la fin de l'opération, il se degage des vapeurs blanches très-intenses, et il reste dans la cornue une matière grise spongieuse, qui, exposée à l'air au moment où elle vient d'être préparée, s'y enflamme spontanément.

La réaction a lieu vers 250°; au-dessus de cette température, il en résulte des produits de décomposition.

Les expériences de M. Bouis, sur les huiles de ricin de France, d'Allemagne et d'Amérique, en vue de constater la quantité d'alcool caprylique qu'elles produisent, lui ont donné constamment 1/4 de leur volume et 1/5 en poids, de la quantité d'huile soumise à l'expérience.

L'alcool caprylique provenant de cette distillation n'est pas pur, on le purifie en le distillant plusieurs fois sur de la potasse caustique en fragments, en changeant de cornue à chaque opération, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de matière brune, on obtient ainsi une liqueur qui distille jusqu'au bout sans se colorer, parfaitement claire, d'une odeur aromatique, forte et persistante.

L'alcool caprylique est soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'acide acétique, insoluble dans l'eau, d'une densité de 0,823 à 17°, bouillant à 180°. Il brûle avec une belle flamme blanche, dissout les corps gras, les résines, le soufre, le phosphore, l'iode; il réduit à chaud l'oxyde d'argent sec en produisant un beau miroir métallique.

Il forme avec le chlorure de calcium, une combinaison cristalline et déliquescente.

Sa formule est $C^{16}H^{18}O^{2}$.

M. Wills, dans ses expériences sur la distillation de l'acide ricinolique avec la potasse, n'est pas arrivé au même résultat que M. Bouis, le liquide résultant de la distillation bouillait à 178°; il était comme l'alcool caprylique de M. Bouis, volatil, soluble dans

l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, mais aurait pour formule $C^{14}H^{16}O^2$, qui est celle de l'alcool œnanthylique.

D'un autre côté, les expériences de Limpricht, sur le même sujet, lui ont donné comme produit distillé, un liquide bouillant à 178°, mais qu'il considère comme différent de celui étudié par M Bouis et par Wills. Ce liquide, en effet, se prend en masse cristalline quand on le mélange avec une solution concentrée de bisulfite de potasse ou de soude. Ces cristaux lavés à l'alcool et desséchés et soumis à l'analyse, ont donné une composition correspondant à la formule $C^{16}H^{15}KO^2, S^2O^4 + 3$ aq. Décomposés par l'eau bouillante, ils ont fourni un liquide bouillant à 178°, considéré par Limpricht comme étant l'aldhéyde caprylique $C^{16}H^{16}O^2$.

M. Bouis, dans de nouvelles recherches, constata que ces différents résultats dans la distillation d'un même corps, provenaient de la température à laquelle se faisait la décomposition.

En effet, si la température est assez élevée pour fondre l'alcali, il y a production d'alcool caprylique, et d'acide sébacique, tandis qu'en opérant lentement et à une température ne dépassant pas 225 à 230°, le produit distillé est formé par un mélange d'alcool et d'aldéhyde caprylique, en proportion variable. Il reste dans la cornue d'autant moins d'acide sébacique qu'il y a plus d'aldéhyde de formé.

Cet aldéhyde séparé de l'alcool caprylique par son mélange avec une solution concentrée de bisulfite de soude, donne des cristaux qui, décomposés par l'eau bouillante, régénèrent l'aldéhyde.

C'est un liquide d'une densité de 0,818°. à 19°, d'une odeur forte, d'une saveur caustique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il brûle avec une flamme vive, bout à 171°. L'oxygène à froid n'a pas d'action sur lui; à chaud, il le transforme rapidement en acide caprylique $C^{16}H^{16}O^4$. Le noir de platine agit de même.

Avec le nitrate d'argent ammoniacal, il le réduit et donne un beau miroir métallique. Sa formule est $C^{16}H^{16}O^2$.

Le liquide bouillant a 178° examiné par Limpricht est donc un mélange d'alcool et d'aldéhyde caprylique.

M. Bouis a aussi donné un moyen de préparer l'aldéhyde caprylique sans traces d'alcool caprylique, par la distillation sèche du savon de ricin à base de potasse ou de soude, complètement débarrassé de l'excès d'alcali qu'il peut contenir. Il passe à la distillation de l'aldéhyde caprylique, sans aucun dégagement de gaz à la fin de l'opération.

Le résidu de la distillation n'est pas formé de sébate de potasse, comme dans la production de l'alcool caprylique. Mais M Bouis y a constaté l'existence d'un nouvel acide, d'une consistance visqueuse et ayant pour formule $C^{20}H^{18}O^{4}$, comme il résulte de l'équation suivante :



$$C^{36}H^{34}O^{6} = C^{16}H^{16}O^{2} + C^{20}H^{18}O^{4}.$$

Ricinine. Tuson, dans ces dernières années, a retiré de l'huile de ricin un principe cristallisé qui s'y trouve en très-petite quantité, et qu'il a nommé *ricinine.*

Cette ricinine se trouve en quantité plus abondante dans les semences de ricin. Pour la préparer, on écrase les graines; on les traite par l'eau, et on évapore la liqueur filtrée en consistance d'extrait. Cet extrait est repris par l'alcool bouillant; on filtre la solution, et il se dépose par refroidissement une matière résineuse qu'on sépare. La liqueur alcoolique est alors distillée au bain marie, et donne pour résidu de la ricinine cristallisée, qu'on décolore en la traitant par l'alcool et le charbon animal. La ricinine cristallise en lamelles tabulaires, d'une saveur amère. La chaleur la convertit en un liquide incolore se prenant en masse cristalline par le refroidissement; elle brûle avec une flamme fuligineuse; elle est soluble dans l'eau et l'alcool, presque insoluble dans l'éther, dans la benzine. L'acide sulfurique la dissout sans la noircir; l'acide azotique concentré la dissout sans dégager de vapeurs nitreuses : cette solution se trouble par l'eau et donne par l'évaporation des cristaux incolores. Elle se combine avec l'acide

chlorhydrique; avec le bichlorure de platine, il y a formation d'un précipité jaune orangé.

La ricinine ne possède pas de propriétés purgatives.

CHAPITRE IV.

APPLICATIONS A LA PHARMACIE. — FALSIFICATIONS.

L'huile de ricin est un purgatif doux, très-employé, qui jouit aussi de propriétés anthelmintiques.

Bussy et Lecanu admettaient que son action purgative était inhérente à sa nature même, si différente des autres huiles par sa composition chimique.

D'après Soubeiran, la propriété purgative de l'huile de ricin serait due à un principe particulier qu'il suppose d'une nature oléo-résineuse, par analogie avec le principe résineux retiré de l'huile d'épurge. L'huile de ricin jouit de propriétés purgatives bien plus faibles que les semences d'où on l'extrait. M. Mialhe ayant préparé une émulsion avec 10 grammes de semences séparées de leur enveloppe testacée, administra cette émulsion à un individu, qui eut des selles abondantes accompagnées de vomissements, qui ne durèrent pas moins de trois jours.

Je tiens de M. Bourgoin qu'à l'hôpital du Midi, une personne, après l'ingestion de quelques semences de ricin, fut prise de violents vomissements qui mirent ses jours en danger. Il semble donc évident que le principe purgatif réside surtout dans la semence, et qu'une très-petite partie passe à l'état de décomposition dans l'huile.

Ceci nous indique encore que, malgré les nombreuses recherches dont l'huile de ricin a été l'objet, il reste sans doute encore beaucoup à faire pour éclairer complétement l'histoire chimique des ricins.

Au surplus, le tourteau dont on a retiré l'huile, épuisé par l'alcool de toute l'huile qu'il pouvait retenir, possède même, à petite dose, des propriétés drastiques et émétocathartiques ; d'après Calloud, 2 grammes de tourteau, administrés à un jeune homme, déterminèrent des vomissements pendant vingt-quatre heures.

D'après M. H. Bower, le principe âcre et purgatif du ricin serait développé en présence de l'eau, par un principe analogue à l'amygdaline qu'il aurait découvert dans le ricin, et qui, en contact avec l'émulsine contenue aussi dans les semences, développerait ce principe âcre.

L'huile de ricin, en raison de sa grande viscosité, se prend presque toujours mélangée avec un autre liquide. On l'administre, soit dans du lait chaud, du bouillon aux herbes, du bouillon chaud et dégraissé, du café noir.

Assez souvent elle est administrée sous forme d'émulsion, ou bien on la fait entrer dans la composition d'un looch. L'émulsion avec un jaune d'œuf est préférable à l'émulsion faite avec la gomme, qui donne un liquide épais.

Voici les deux formules qui sont ordinairement suivies, pour l'administration de l'huile sous forme émulsive :

POTION PURGATIVE.

Huile de ricin.	30
Eau de menthe poivrée . .	30
Eau commune	60
Jaune d'œuf	n° 1

POTION PURGATIVE.

Huile de ricin	30
Gomme arabique	8
Eau de menthe poivrée. .	15
Sirop de sucre.	30
Eau commune.	60

Quelquefois l'huile de ricin est administrée sous forme de lavement.

LAVEMENT A L'HUILE DE RICIN.

Huile de ricin.	64 gr.
Décoction de guimauve.	250 gr.

L'odeur fade et nauséeuse de l'huile de ricin provoque chez certaines personnes des vomisements opiniâtres. Pour obvier à cet inconvénient, M. Jeannel a proposé d'aromatiser l'huile de ricin avec quelques gouttes d'huile d'amandes amères. La dose qu'il emploie est de trois gouttes d'essence pour 100 gr. d'huile.

On arrive plus sûrement au résultat en renfermant l'huile dans des capsules de gélatine.

En dehors de son usage comme purgatif, l'huile de ricin est employée dans la préparation du collodion élastique à cause de sa solubilité dans l'alcool.

D'après M. Chereau, l'huile de ricin, mélangée à l'axonge dans la proposition de 1 partie d'huile pour 4 parties d'axonge empêche cette dernière de rancir.

Sa grande solubilité dans l'alcool, l'a fait aussi employer à la falsification du baume de copahu, de préférence aux autres huiles

Falsification de l'huile de ricin. — On falsifie l'huile de ricin, en la mélangeant avec des huiles d'un prix moins élevé qu'elle et principalement avec l'huile d'œillette (huile de pavot). Cette fraude sera facile à reconnaître, en raison de la grande solubilité de l'huile de ricin dans l'alcool. Mélangée à son volume d'alcool à 95° c. elle s'y dissoudra entièrement, tandis que l'huile ajoutée par fraude étant insoluble dans ce liquide, se séparera au fond du vase.

M. Bouis a conseillé un mode d'essai de l'huile de ricin, basé sur sa décomposition par la potasse, au moyen de la chaleur. On met dans une cornue 25 grammes d'huile de ricin; on y ajoute

de 10 à 12 grammes de potasse caustique, dissoute dans le moins d'eau possible; on chauffe, et il distille un liquide volatil plus léger que l'eau, dont le volume doit s'élever, pour la quantité d'huile soumise à l'expérience, à environ 5 centimètres cubes. Le mélange avec une huile étrangère sera d'autant plus considérable que la proportion du liquide recueilli sera plus minime.

L'huile de ricin employée en pharmacie doit être de préparation récente, et conservée dans un endroit frais, dans des bouteilles pleines et bien bouchées.

BIBLIOGRAPHIE.

BULLETIN DE PHARMACIE ET DE CHIMIE. 1809-1814.

				Pages.
1809.	Bull.	I.	Faits pour servir à l'huile de ricin, par Planche.	241
»	»		Extraits de plusieurs lettres sur l'huile de ricin.	279 379
1810.	»	II.	Observations sur l'huile de ricin, par Limousin-Lamothe.	89
1812.	»	IV.	Sur l'extraction de l'huile de ricin (Charlard).	73
1813.	»	V.	Sur l'huile de ricin (Henry).	336
1814.	»	VI.	Sur l'extraction de l'huile de ricin (Fournier).	354

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE. 1815-1842.

1817.	T.	3.	Le genre *ricinus* (l'Herminier).	473
1819.	T.	5.	Sur l'huile de ricin (Marrieu).	428
»		»	Lettre de Charlard à Boullay.	506
1820.	T.	6.	Combustion des huiles (Th. de Saussure).	475
1822.	T.	8.	Séparation de la stéarine dans l'huile de ricin par le froid (Boutron-Charlard).	392
»		»	Sur l'extraction de l'huile de ricin par l'alcool (Faguier).	475
1823.	T.	9.	Observations sur l'huile de ricin, par Chereau.	582
1825.	T.	11.	Emploi de l'huile de ricin pour falsifier le baume de copahu, par Planche.	228
1827.	T.	13.	Sur l'huile de ricin (MM. Lecanu et Bussy).	57
»		»	Rapport par Thénard et Chevreul.	81

1842-1864.
1846. T. 9. Sur l'huile de ricin (Bussy). 145
1848. T. 13. Acides gras de l'huile de ricin (Salmüller). 391
» T. 14. Sur les semences du ricin (Calloud). 189
1849. T. 15. Sur l'huile de ricin (Scharling). 315
1860. T. 38. — — (Jeannel). 360

ANNALES DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE.

1810. 1re série, T. 73. Mémoire sur l'huile de ricin (Deyeux). 106
1854. 3e série, T. 41. Sur la composition de l'huile de ricin (Wills). 103
1865. — T. 43. Sur l'aldéhyde caprylique (Limpricht). 490
1855. — T. 44. Recherches chimiques sur l'huile de ricin et sur l'alcool caprylique qui en résulte (J. Bouis). 77
1856. — T. 48. Sur la formation de l'aldéhyde caprylique (J. Bouis). 99

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

1866. 2e semestre, T. 6. Sur la ricinine (Tuson). 166

1858. Etude générale du groupe des Euphorbiacées (Baillon). 289
— Géographie botanique (Alph. de Candolle). 739
1866. Prodrome d'Alph. de Candolle. 710, 1016, 1032

Vu :
E. BAUDRIMONT.

Bon à imprimer
Le Directeur,
A. CHATIN.



Vu et Permis d'imprimer
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.
A. MOURIER.